

кольку такая связь более прочная и требует большего времени и энергетических затрат для разрушения $[Sb(асас)_n(Насас)_m]^{2+}$. Возможно, поскольку при формировании оксидного каркаса $SnO_2:Sb$ затруднено удаление остатков продуктов разложения, что увеличивает пористость пленки. Кроме того, координационно-насыщенный ацетилацетонатный комплекс сурьмы (III) характеризуется высокой летучестью, что может приводить к уменьшению толщины слоя и, соответственно, снижению концентрации носителей заряда за счет снижения общего содержания сурьмы в материале.

Заключение

В результате проведенной работы впервые из пленкообразующих ацетилацетоновых растворов

на основе комплексных соединений индия (III), олова (IV), и сурьмы (III) с ацетилацетоном способом "dip-coating" получены тонкие пленки $In_2O_3:Sn$ и $SnO_2:Sb$, с концентрацией легирующего компонента 13 ат. %. Полученные материалы характеризуются прозрачностью не ниже 82 %, толщиной от 40 до 600 нм и сопротивлением 0,3...9000 кОм в зависимости от условий получения. На основании исследований морфологии и физических свойств пленок показано, что они зависят от структуры и свойств ПОРКС. Установлено, что при одинаковых значениях вязкости ПОРКС-1 и ПОРКС-2 и термической обработке пленок, морфология, толщина, а, следовательно, и свойства тонкопленочных материалов $In_2O_3:Sn$ и $SnO_2:Sb$ определяются строением комплексных ионов в исходных пленкообразующих растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайфулин Р.С. Физико-химия неорганических полимеров и композиционных материалов. — М.: Химия, 1990. — 290 с.
2. Циганова С.И., Дягилева Л.М. Реакционная способность β -дикетонатов металлов в реакции термораспада // Успехи химии. — 1996. — Т. 65. — № 4. — С. 334—349.
3. Qiang Wei Haixing, Zheng Yohong Huang. Direct patterning ITO transparent conductive coating // Solar Energy Materials. 2 Solar Cells. — 2001. — V. 68. — P. 383—390.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М.: Мир, 1976. — С. 541.
5. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1991. — С. 287—297.
6. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР спектроскопии в органической химии. — М.: Высшая школа, 1971. — 241 с.
7. Нейланд О.Е., Страдынь Я.П. и др. Строение и таутомерные превращения дикарбонильных соединений. — Рига: Зинатне, 1991. — С. 171—174.
8. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. — Л.: Химия, 1971. — 199 с.
9. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. — М.: Мир, 1976. — 592 с.
10. Пешкова В.М., Мельчакова Н.В. β -дикетонаты. — М.: Мир, 1976. — 592 с.
11. Дюков В.В., Кузнецова С.А., Борило Л.П., Козик В.В. Изучение пленкообразующей способности ацетилацетонатов $Sn(II)$, $Zr(IV)$, $Hf(IV)$ // Журнал прикладной химии. — 2001. — Т. 74, вып. 10. — С. 1578—1591.

УДК 669.28:54

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПАРАМОЛИБДАТА АММОНИЯ ВОДОРОДОМ ИЗ ФТОРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЁРА

Т.И. Гузеева, В.А. Красильников, Г.Г. Андреев, А.С. Левшанов, Ф.А. Ворошилов, Ф.В. Макаров

Томский политехнический университет

E-mail: guzeeva@phtd.tpu.edu.ru

Представлены результаты исследований по восстановлению парамolibдата аммония водородом, образующимся в катодном пространстве электролизера по производству фтора. Приведены данные дериватографического анализа процессов разложения и восстановления парамolibдата аммония. Рентгенофазовым и ИК-спектрометрическим методом установлен состав промежуточных и конечных продуктов восстановления.

Введение

Применение тугоплавких металлов: вольфрама, молибдена, рения и их сплавов в атомной и ракетной технике, электронике, химической промышленности и других областях науки и техники требуют усовершенствования технологии.

Восстановление аммонийных солей тугоплавких металлов водородом является основным методом

промышленного получения порошков молибдена, вольфрама и рения [1]. Существующая технология тугоплавких металлов, как правило, включает длительные и трудоемкие стадии очистки аммонийных солей Mo, W и Re от калия и других примесей, которые оказывают сильное влияние на качество изделий из них.

Одним из возможных путей совершенствования технологии тугоплавких металлов является исполь-

зование газотрихторидной схемы [2], которая имеет целый ряд преимуществ по сравнению с традиционной. Газотрихторидная технология позволяет получать широкий спектр готовых продуктов из тугоплавких металлов, а именно: порошки, пленки, компактные изделия при меньших энергетических затратах.

Разрабатываемая технологическая схема включает следующие стадии:

- восстановление аммонийных солей тугоплавких металлов водородом из электролизера для производства фтора;
- фторирование полученных порошков элементарным фтором;
- восстановление гексафторидов тугоплавких металлов водородом.

Парамолибдат аммония является одним из продуктов при переработке урановых руд, кроме этого в атомной промышленности используются молибденовые лодочки, которые после потери ими эксплуатационных свойств необходимо перерабатывать, а, поскольку они загрязнены оксидами урана, сделать это можно только в условиях радиохимического производства. В процессе основного производства на предприятиях атомной промышленности, использующих элементарный фтор, образуется значительное количество побочного продукта – "катодного газа", представляющего собой водород, образующийся в катодном пространстве электролизера для производства фтора и содержащий: 91...93 % об. водорода, 5...8 % об. фтороводорода, 1...2 % об. азота и других примесей. Обычно после очистки от фтороводорода водород сжигается.

Совокупность этих факторов позволяет организовать на предприятиях атомной промышленности замкнутый технологический цикл по вышеприведенной схеме, включающий переработку концентратов и техногенного сырья.

Использование в качестве восстановителя водорода из фторного электролизера при производстве порошков тугоплавких металлов из аммонийных солей из-за примеси фтороводорода считалось нецелесообразным из-за возможного загрязнения металла фтором.

Однако при дальнейшем применении полученных порошков тугоплавких металлов для синтеза гексафторидов металлов хемосорбированный фтор-ион или низшие фториды тугоплавких металлов будут оказывать только положительное влияние на процесс фторирования порошков металлов элементарным фтором.

Экспериментальная часть

В качестве исследуемых образцов использовали парамолибдат аммония (ПМА), полученный перекристаллизацией из аммиачного раствора стандартного реактива молибдата аммония (МА) квалификации "чда" ГОСТ 3765-53 с содержанием основного компонента 99,8 % мас.

Для идентификации исходных и промежуточных продуктов, исследования механизма взаимодействия молибдатов аммония с водородом были использованы следующие методы анализа: дифференциально-термический (ДТА) на дериватографе "Paulik-Paulik-Erdey"; инфракрасная спектрометрия (ИК) – на ИКС-22; рентгенофазовый (РФА) – на приборах ДРОН-2 и ДРОН-3; химический на содержание фтор-иона; нейтронно-активационный по ГОСТ 22720.0-77 на содержание O_2 .

Процессы разложения парамолибдата аммония до MoO_3 и восстановления последнего водородом хорошо изучены и представлены в нескольких монографиях [1, 3, 4]. Однако данные по рентгенофазовым, дериватографическим характеристикам аммонийных солей молибдена и промежуточных продуктов в литературе весьма разрозненны. Имеющиеся сведения по рентгенофазовому анализу касаются исключительно триоксида молибдена и могут быть использованы для идентификации конечных продуктов.

Отсутствие данных о влиянии водорода на ход термического разложения аммонийных солей молибдена до образования триоксида при температуре 300 °C затрудняет однозначное толкование образующихся фаз. Кроме этого, в литературе не рассматривался вопрос по использованию водорода с примесью фтороводорода в качестве восстановителя.

Обсуждение результатов

На рис. 1, 2 приведены дериватограммы разложения стандартного молибдата аммония, ПМА, перекристаллизованного на воздухе, и дериватограмма восстановления ПМА водородом. Масса навески – 18 мг, скорость нагрева 2,5 град/мин; температура начальная – (19 °C). Кривая Т – изменение температуры печи; ТГ – интегральная гравиметрическая кривая – показывает изменение веса образца; ДТГ – дифференциальная гравиметрическая кривая – фиксирует скорость изменения веса; ДТА дифференциальная температурная кривая – отражает разность температур образца и эталона.

Как следует из приведенных дериватограмм (рис. 1, 2), процесс термического разложения аммонийных солей Мо на воздухе совершенно идентичен основным стадиям термического разложения, сопровождающимся выделением воды в температурном интервале 112...116 °C, выделением аммиака и образованием, предположительно, тетрамолибдата аммония при 175...205 °C и триоксида молибдена при температуре 282 °C. Существование промежуточных продуктов – дегидратированного молибдата, тетрамолибдата подтверждается минимумами на кривой ДТГ, эндоэффектами на кривой ДТА и сопровождаются уменьшением массы (кривая ТГ). Процесс потери кислорода интенсифицируется в атмосфере водорода (рис. 3) и представляется спаренным минимумом на кривой ДТГ, различным во времени эндоэффектом на кривой ДТА

и заметным уменьшением веса (кривая ТГ), что подтверждает образование новой фазы.

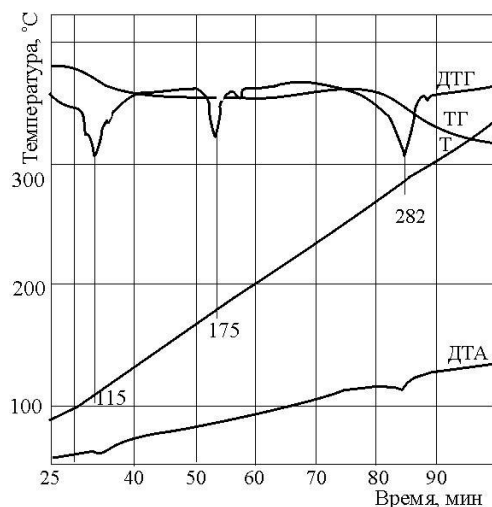


Рис. 1. Дериватограмма термического разложения МА на воздухе

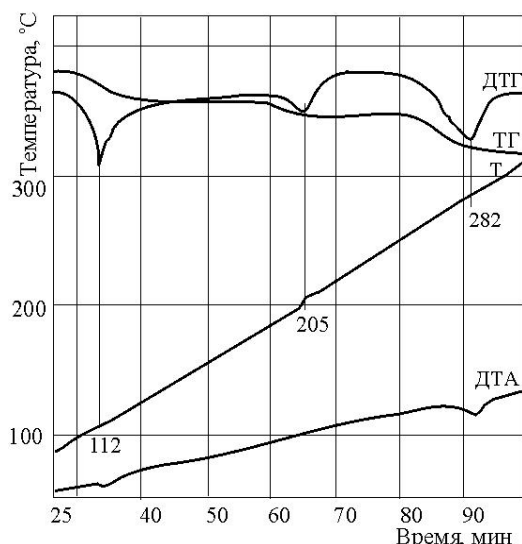


Рис. 2. Дериватограмма термического разложения ПМА на воздухе

Расчет потери веса (в %) образцов, при термическом разложении молибдатов аммония (рис. 1, 2) показал, что в обоих случаях мы имеем дело с парамолибдатов аммония, т.е. стандартный реактив молибдат аммония, используемый нами, представляет собой ПМА.

Результаты сравнительного расчета потери веса по данным дериватограмм (рис. 1, 2) и стехиометрии соединений, образующихся в результате термораспада ПМА (в пересчете на металл), приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, расчетные величины потери веса при термическом разложении парамолибдатов аммония, основанные на стехиометрических уравнениях химических соединений, и из кривых ТГ (рис. 1–3) совпадают, в то время как для разложения молибдатов аммония совпадения нет.

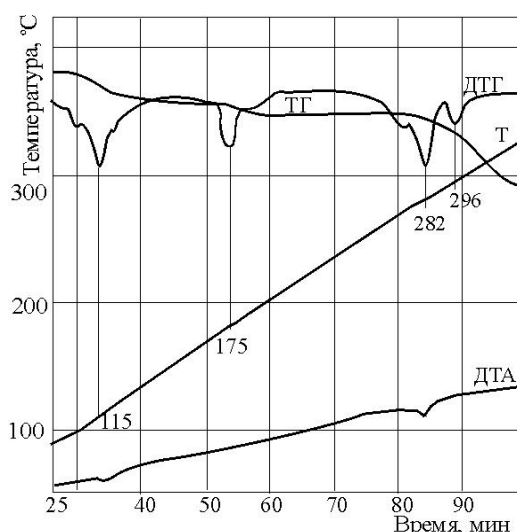


Рис. 3. Дериватограмма термического разложения ПМА в токе водорода

Некоторое расхождение в потере веса между расчетными и экспериментальными величинами можно объяснить протеканием параллельных процессов и частичным восстановлением продуктов выделяющимся аммиаком.

Таблица 1. Результаты сравнительного расчета фазовых переходов по данным ТГ (потери веса) образцов при их термическом разложении

Характеристика фазового перехода		Температура, °C	Формула соединения	Потеря веса при фазовом превращении, % отн.			
				По стехиометрии	По данным ТГ		
					Рис. 1	Рис. 2	Рис. 3
ПМА – 3(NH ₄) ₂ O·7MoO ₃ ·4H ₂ O;							
Потеря воды		112	3(NH ₄) ₂ O·7MoO ₃	5,98	6,13	6,0	6,1
Выделение аммиака и образование тетрамолибдата аммония		205	(NH ₄) ₂ O·4MoO ₃	9,74	10,4	10,3	10,4
Образование триоксида молибдена		282	MoO ₃	16,3	17,5	18,6	21,6
МА – (NH ₄) ₂ MoO ₄ ·nH ₂ O							
Потеря воды		115	(NH ₄) ₂ MoO ₄	5	6,13	–	–
Выделение аммиака и образование тетрамолибдата аммония		205	(NH ₄) ₂ O·4MoO ₃	23,9	10,4	–	–
Образование	триоксида молибдена	282	MoO ₃	31,8	17,5	–	–
	диоксида молибдена	–	MoO ₂	38,6	–	–	–
	молибдена	–	Mo	53,5	–	–	–

Примечание: Расчет по химическому уравнению фаз был произведен на металл

Изучение образующихся продуктов разложения парамолибдата аммония на воздухе и продуктов восстановления водородом из фторного электролизера проводили РФА и ИК-методами. Для этого образцы парамолибдата аммония выдерживали в течение 0,5 ч при температурах 100, 200, 300 °С в атмосфере воздуха или водорода, содержащего 5 % об. HF. Затем, с целью предотвращения перекристаллизации, прокаленные образцы в кварцевых бюксах опускали в жидкий азот, после чего выдерживали в эксикаторе в течение 4-х ч при комнатной температуре и направляли на анализ. Выбор температуры прокаливания образцов ПМА определялся температурами термораспада, полученными из ДТА, а именно: дегидратация (~100 °С); образование тетрамолибдата (~200 °С); MoO_3 (~300 °С) и промежуточных нестехиометрических оксидов молибдена.

Характерные штрих-диаграммы продуктов реакции, рассчитанные по данным РФА, приведены на рис. 4–6, а ИК-спектры на рис. 7, 8.

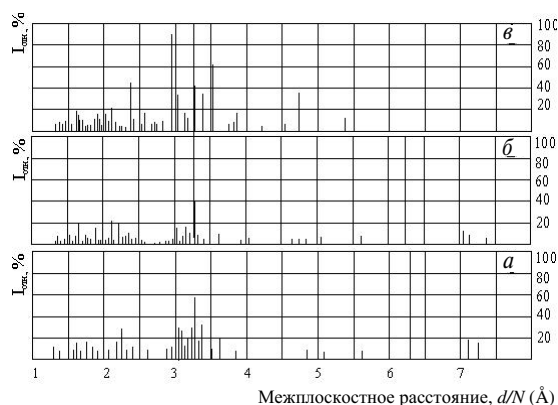


Рис. 4. Штрих-диаграммы продуктов разложения ПМА на воздухе: а) ПМА; продукты разложения ПМА при: б) 100 °С; в) 200 °С

Вид штрих-диаграммы исходного ПМА (рис. 4, а) говорит о том, что соль представлена значительным количеством кристаллогидратов, которые по мере нагревания разрушаются с выделением воды (рис. 4, б), превращаясь в поликристаллическую структуру (наличие большого количества дифракционных максимумов соизмеримой величины). Повышение температуры образцов до 200 °С приводит к образованию тетрамолибдата аммония (рис. 4, в), характеризующегося упорядоченной структурой.

Образцы, прокаленные при температуре 300 и 400 °С, представлены, в основном, триоксидом молибдена (рис. 5, а, б). Идентификацию проводили по стандартным штрих-диаграммам оксидов молибдена [5].

При воздействии на образцы ПМА водорода, с примесью фтороводорода (H_2 – 95 % об. + HF – 5 % об.) существенных отличий в фазовом составе продуктов, по сравнению с разложением ПМА на воздухе, до 200 °С не наблюдается (рис. 5, в и рис. 6, а–в). Завершаются процессы превращения и в том, и в другом случае – образованием тетрамолибдата аммония (рис. 6, а). Дальнейшее повышение температуры до

300...400 °С приводит к образованию, помимо основной фазы MoO_3 , диоксида молибдена (рис. 6, б–в).

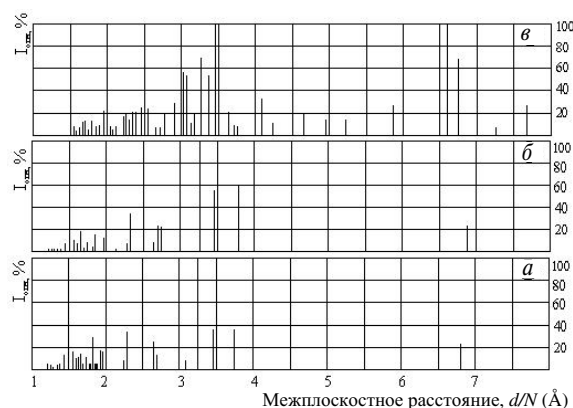


Рис. 5. Штрих-диаграммы продуктов разложения ПМА на воздухе. Продукты разложения ПМА при температуре: а) 300 °С; б) 400 °С; в) 100 °С в водороде с содержанием HF – 5 % об.

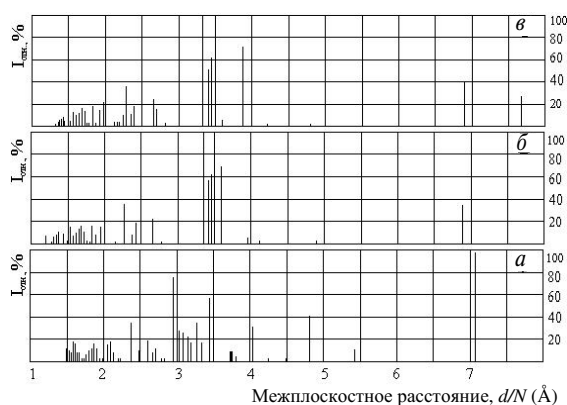


Рис. 6. Штрих-диаграммы продуктов разложения ПМА в водороде с содержанием HF 5 % об. Температура: а) 200 °С; б) 300 °С; в) 400 °С

Таким образом, при термическом разложении ПМА водород из фторного электролизера оказывает существенное влияние на ход процесса только после нагрева образцов выше 200 °С, т.е. во время образования фазы MoO_3 .

Инфракрасное исследование продуктов прокаливания образцов при температурах 100...400 °С проводили, используя в качестве растворителя вазелиновое масло.

ИК-спектр вазелинового масла представлен тремя интенсивными полосами поглощения при 2800 cm^{-1} , 1440 и 1350 cm^{-1} (рис. 7, 8, кривая 0).

ИК-спектр ПМА характеризуется широкой полосой в области 2400...3300 cm^{-1} , принадлежащей валентным колебаниям гидроксильных групп Н–О кристаллизационной воды [5]. Широкая полоса поглощения в области 1580...1680 cm^{-1} относится к деформационным колебаниям N–H аммиака, а интенсивная полоса поглощения при 1440 cm^{-1} – связи N≡N аммиака. Полоса поглощения при 1280 cm^{-1} принадлежит связи О–Н основных групп координационно-связанных молекул воды.

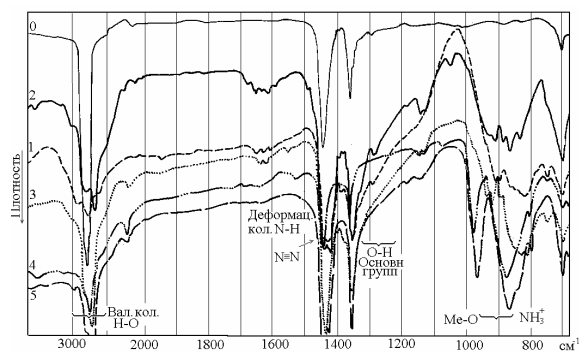


Рис. 7. ИК-спектры ПМА и продуктов его разложения на воздухе. 0) Вазелиновое масло; 1) ПМА; 2) продукты термического разложения ПМА при 100 °С; 3) 200 °С; 4) 300 °С; 5) 400 °С

Суммарная широкая полоса поглощения в области 670...980 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи металл-кислород, всеорному колебанию координационно-связанной воды и деформационным колебаниям свободного аммиака [5].

С увеличением температуры вид ИК-спектров продуктов разложения ПМА претерпевает значительные изменения. (рис. 8, кривые 1–5). По мере удаления воды исчезает широкая полоса поглощения в области 2400...3300 см^{-1} , принадлежащая кристаллизационной воде. Процесс удаления последней практически должен заканчиваться при 100 °С. Однако присутствие в ИК-спектре продуктов разложения ПМА при температуре 200 °С полосы поглощения в этой области говорит о присутствии кристаллизационной воды.

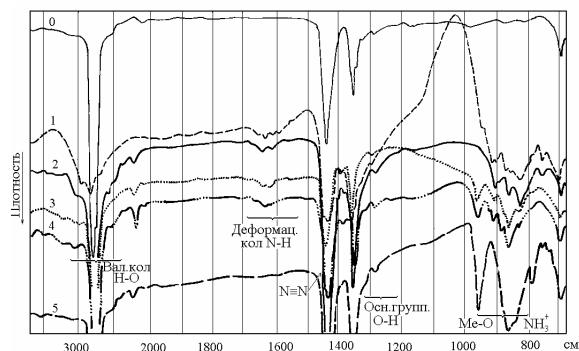


Рис. 8. ИК-спектры ПМА и продуктов его разложения в токе водорода. 0) Вазелиновое масло; 1) ПМА; 2) продукты термического разложения ПМА при 100 °С; 3) 200 °С; 4) 300 °С; 5) 400 °С

Такая же картина наблюдается при разложении парамолибдата аммония в атмосфере водорода из фторного электролизера (рис 8, кривые 1–3). Подобные превращения наблюдаются в области колебаний основных групп Н–О (полоса поглощения 1280 см^{-1}). При этом, если в ИК-спектрах продуктов разложения ПМА на воздухе полоса поглощения 1280 см^{-1} исчезает при 200 °С (рис. 7, кривые 1–3), то в ИК-спектрах продуктов разложения ПМА в токе

водорода из фторного электролизера она остается даже при температуре прокаливании 400 °С. Весьма вероятно, что её наличие указывает на образовании новых связей Н–О непосредственно в процессе восстановления за счет взаимодействия водорода с кислородом, содержащимся в оксидах молибдена.

Полосы поглощения в области 1580...1680 см^{-1} , принадлежащие деформационным колебаниям N–Н аммиака, не исчезают полностью в ИК-спектрах продуктов разложения 100...300 °С (рис. 7, 8, кривые 1–4), и даже повышение температуры прокаливании до 400 °С не приводит к абсолютно полному удалению аммиака (рис. 7, 8, кривая 5).

По всей видимости, процесс разложения парамолибдата аммония на воздухе и в атмосфере водорода протекает не на всю глубину зерна, а идет последовательно слой за слоем с образованием различных кристаллических фаз и сопряжен со значительными диффузионными затруднениями.

При повышении температуры прокаливании от 100 до 400 °С в области валентных колебаний металл-кислород 670...980 см^{-1} ИК-спектров продуктов разложения наблюдаются значительные изменения. Все они заканчиваются появлением ярко выраженных полос поглощения 960 см^{-1} , 860 см^{-1} , 790 см^{-1} , первая из которых – 960 см^{-1} нами определена как полоса поглощения, принадлежащая валентному колебанию металл-кислород. При этом нам не удалось идентифицировать появление фазы диоксида молибдена и триоксида, т.к. характеристические полосы поглощения этих соединений лежат в области 360...600 см^{-1} , что за пределами возможного используемого нами инфракрасного спектрофотометра ИКС-22.

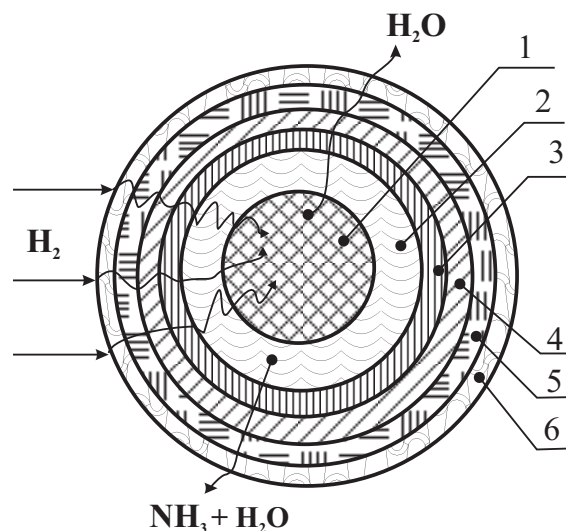
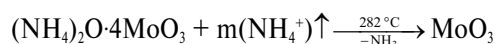
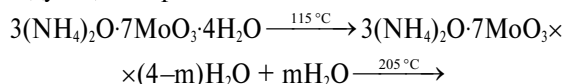


Рис. 9. Схема разложения и восстановления зерна парамолибдата аммония. 1) Парамолибдат аммония; 2) тетрамолибдат аммония; 3) триоксид молибдена; 4) оксид молибдена $\text{MoO}_{2.87}$; 5) диоксид молибдена MoO_2 ; 6) молибден

Таким образом, в результате исследования механизма термического разложения парамолибдата

аммония на воздухе и в атмосфере водорода с примесью фтороводорода выяснено, что процесс разложения идет стадийно, последовательно и сопровождается послойным образованием законченных кристаллических фаз. Причем, влияние водорода на ход разложения начинает сказываться только после образования фазы триоксида молибдена. Схематично процесс разложения и восстановления отдельного зерна ПМА это можно представить в виде многослойной сферы.

Суммарно процесс разложения ПМА протекает следующим образом:



В атмосфере водорода далее идет восстановление триоксида молибдена до диоксида и, затем, до металлического молибдена. Этот процесс имеет место уже при подъеме температуры выше 200 °С.

Выводы

В результате проведенных исследований установлены отдельные стадии термического разложения ПМА на воздухе и в токе водорода из фторного электролизера. Выделены и идентифицированы продукты термического разложения и восстановления ПМА. ИК-спектрометрический анализ показал, что наряду с удалением кристаллизационной воды при разложении ПМА, в токе водорода происходит образование гидроксильных групп при взаимодействии водорода с кислородом в молекуле триоксида молибдена.

Возможно более широкое использование водорода из фторного электролизера, например, для восстановления триоксида молибдена, который получается при окислении крупнокусковых отходов отработанных молибденовых лодочек, используемых в урановой промышленности. Этот же водород из фторного электролизера можно применять в газотермической металлургии для восстановления высших фторидов тугоплавких металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеликман А.Н., Крейн О.Н., Самсонов Г.В. Металлургия редких металлов. — М.: Металлургия, 1978. — С. 102–156.
2. Королёв Ю.М., Столяров В.И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. — М.: Металлургия, 1985. — С. 67–75.
3. Зеликман А.Н. Молибден. — М.: Металлургия, 1970. — 438 с.
4. Молибден // Сборник. Пер. с англ. под ред. Н.Б. Натансона. — М.: Иностранная литература, 1962. — 393 с.
5. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Приложения. — М.: Металлургия, 1970. — 107 с.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. под ред. Ю.А. Пентина. — М.: Мир, 1966. — 412 с.

УДК 665.64.442

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ОЦЕНКИ УСЛОВИЙ РИФОРМИРОВАНИЯ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОМ КАТАЛИЗАТОРЕ КР-108У

Р.Р. Ярмухаметов*, А.В. Кравцов**, Э.Д. Иванчина**, С.А. Галушин**, Д.И. Мельник**

*Сургутский завод по стабилизации конденсата. E-mail: southpaw1@yandex.ru

**Томский политехнический университет E-mail: ied@zmail.ru

Показаны результаты исследования, связанного с производством бензинов с пониженным содержанием бензола. Посредством физико-химического анализа и компьютерного моделирования кинетики процесса риформинга бензинов выполнен сравнительный анализ риформирования бензиновых фракций с различными начальными температурами кипения с учетом особенностей технологии и состава перерабатываемого сырья Сургутского завода по стабилизации конденсата.

Каталитический риформинг бензинов является важнейшим процессом современной нефтепереработки и нефтехимии. Он служит для одновременного получения высокооктанового базового компонента автомобильных бензинов, ароматических углеводородов — сырья для нефтехимического синтеза, и водородсодержащего газа — технического водорода, используемого в гидрогенизационных процессах нефтепереработки. Каталитический риформинг является в настоящее время наиболее

распространенным методом каталитического облагораживания прямогонных бензинов. Повышение технологической и экономической эффективности переработки углеводородного сырья, получение продуктов требуемого качества остаются актуальными задачами развития и совершенствования процессов в технологии нефтепереработки [1, 2].

Решение этих задач осуществляется за счет разработки и внедрения новых катализаторов и совершенствования реакторных и теплообменных аппара-